(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0012677
(43) 공개일자 2024년01월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C23C 14/08* (2006.01) *C23C 14/02* (2006.01)
*C23C 14/06* (2006.01) *C23C 14/30* (2006.01)
*C23C 16/44* (2006.01) *H01J 37/32* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C23C 14/083* (2013.01)
*C23C 14/024* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0089979
(22) 출원일자 2022년07월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
**삼성전자주식회사**
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
**고려대학교 산학협력단**
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
**이인환**
서울특별시 성북구 안암로 145, 공학관 604호
**배강빈**
서울특별시 성북구 안암로 145, 공학관 634호
(74) 대리인
**박영우**

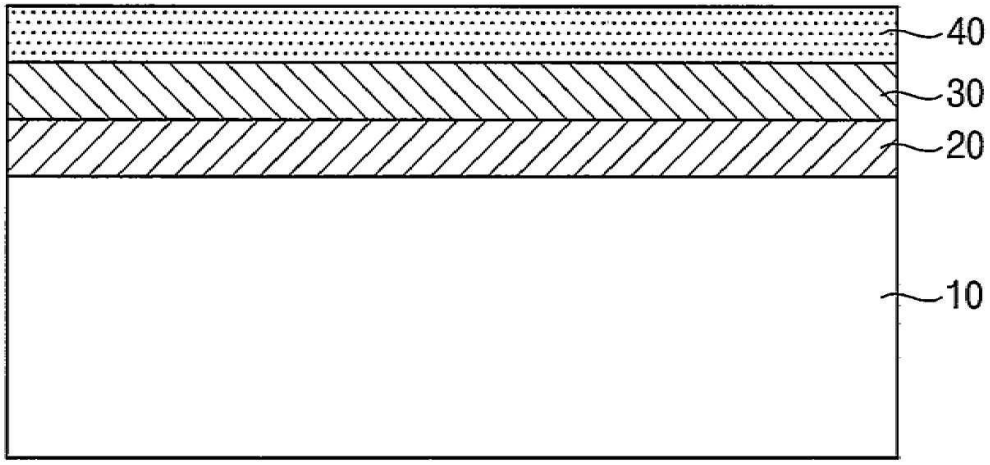
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **적층 구조를 갖는 내플라즈마성 부재**

## (57) 요 약

개시된 내플라즈마성 부재는, 기재 위에 배치되며 산화이트륨을 포함하는 하부층, 상기 하부층 위에 배치되는 버퍼층 및 상기 버퍼층 위에 배치되며 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하는 상부층을 포함할 수 있다. 상기 버퍼층은 이트륨, 산소 및 불소를 포함하며, 상기 상부층과 다른 조성을 가질 수 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
*C23C 14/0694* (2013.01)
*C23C 14/30* (2013.01)
*C23C 16/4404* (2013.01)
*H01J 37/32495* (2013.01)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

기재 위에 배치되며 산화이트륨을 포함하는 하부층;

상기 하부층 위에 배치되는 버퍼층; 및

상기 버퍼층 위에 배치되며 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하는 상부층을 포함하고,

상기 버퍼층은 이트륨, 산소 및 불소를 포함하며, 상기 상부층과 다른 조성을 갖는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 하부층, 상기 버퍼층 및 상기 상부층은 증착으로 형성되는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 버퍼층 내에서 불소에 대한 산소의 원자비는 상기 상부층 내에서 불소에 대한 산소의 원자비보다 큰, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 버퍼층은 수직 방향으로 적층된 복수의 서브 버퍼층을 포함하는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 서브 버퍼층들은 상기 상부층에 가까울수록 큰 산소/불소 원자비를 갖는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 서브 버퍼층들은 각각 서로 다른 조성을 갖는 하부 서브층과 상부 서브층을 포함하는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 7

제6항에 있어서, 상기 하부 서브층은 산화이트륨, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트륨 알루미늄 가넷(YAG) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 상부 서브층은 불화이트륨, 산불화이트륨 및 중 적어도 하나를 포함하는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 8

제6항에 있어서, 상기 서브 버퍼층들의 하부 버퍼층은 상기 상부층에 가까울수록 작은 두께를 가지며, 상기 서브 버퍼층들의 상부 버퍼층은 상기 상부층에 가까울수록 큰 두께를 갖는, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 서브 버퍼층의 두께는 1 nm 내지 10 nm인, 내플라즈마성 부재.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 하부층, 상기 버퍼층 및 상기 상부층의 두께는 각각 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛인, 내플라즈마성 부재.

## 발명의 설명

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 내플라즈마성 부재에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 적층 구조를 갖는 내플라즈마성 부재에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 반도체 소자 등과 같은 전자 소자를 제조함에 있어서, 플라즈마를 이용한 식각, 플라즈마를 이용한 증착 등과 같이 플라즈마를 이용하는 공정이 널리 사용되고 있다.

[0003] 플라즈마를 이용하는 공정에서는 화학적으로 활성도가 높은 라디칼 및 해리 이온이 생성되며, 이에 의해 플라즈마에 노출되는 부품들이 물리적/화학적으로 손상될 수 있다. 이에 따라, 플라즈마 용사 등의 방법으로 부품의 표면에 세라믹 코팅층을 형성하는 방법이 사용되고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 과제는 오염 입자의 생성 및 표면 크랙을 억제할 수 있는 적층 구조를 갖는 내플라즈마성 부재를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0005] 상기 본 발명의 과제를 달성하기 위한 예시적인 실시예들에 따른 내플라즈마성 부재는, 기재 위에 배치되며 산화이트륨을 포함하는 하부층, 상기 하부층 위에 배치되는 버퍼층 및 상기 버퍼층 위에 배치되며 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하는 상부층을 포함할 수 있다. 상기 버퍼층은 이트륨, 산소 및 불소를 포함하며, 상기 상부층과 다른 조성을 가질 수 있다.

### 발명의 효과

[0006] 예시적인 실시예들에 따르면, 내플라즈마 성능을 갖는 적층 구조는 증착을 통해 형성될 수 있다. 따라서, 소결을 위한 열처리 공정 없이, 종래의 용사 코팅에 의해 형성되는 내플라즈마성 코팅층보다 치밀한 구조를 가질 수 있다.

[0007] 또한, 상기 적층 구조의 상부층은 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함함으로써, 오염 입자의 생성을 억제하고, 챔버 내에서 플라즈마 조성의 편차를 감소시킬 수 있다.

[0008] 또한, 상기 적층 구조는 상부층과 하부층 사이에 배치되는 버퍼층을 포함함으로써, 상부층의 품질을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 상부층의 표면 조도가 감소할 수 있고, 크랙 발생이 억제될 수 있다.

[0009] 다만, 본 발명의 효과는 상기 언급한 효과에 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위에서 다양하게 확장될 수 있을 것이다.

## 도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 내플라즈마성 부재를 도시한 단면도이다.

도 2, 도 3, 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 내플라즈마성 부재의 버퍼층을 도시한 단면도들이다.

도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 내플라즈마성 부재를 제조하기 위한 증착 장치를 도시한 모식도이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 내플라즈마성 부재의 제조 방법의 순서도이다.

도 8은 실시예 1에서 얻어진 적층 구조의 단면을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진 및 깊이에 따른 에너지분산분광분석(EDS) 그래프이다.

도 9a는 실시예 1에서 얻어진 적층 구조의 상면을 보여주는 SEM 사진이다.

도 9b는 비교예 1에서 얻어진 적층 구조의 상면을 보여주는 SEM 사진이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0012] 적층 구조를 갖는 내플라즈마성 부재

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 내플라즈마성 부재를 도시한 단면도이다. 도 2, 도 3, 도 4 및 도 5는 본 발명의 실시예들에 따른 내플라즈마성 부재의 버퍼층을 도시한 단면도들이다.

[0014] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 내플라즈마성 부재는 기재(10), 상기 기재(10) 위에 배치된 하부층(20), 상기 하부층(20) 위에 배치되는 버퍼층(30) 및 상기 버퍼층(30) 위에 배치되는 상부층(40)을 포함한다. 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40)을 포함하는 적층 구조는 전체적으로 내식층의 기능을 가질 수 있다.

[0015] 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40) 중 적어도 하나는 증착(vapor deposition)에 의해 형성된 증착막일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40)은 증착에 의해 형성될 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 증착은 물리적 증착(Physical vapor deposition)일 수 있다. 예를 들어, 상기 물리적 증착은, 열 증발법, 전자빔 증발법, 스퍼터링법 등을 포함할 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40)은 전자빔 증발법에 의해 증착될 수 있다.

[0017] 예를 들어, 상기 기재(10)는, 세라믹 또는 금속을 포함할 수 있다. 상기 세라믹은 알루미나, 질화알루미늄, 질화실리콘, 탄화실리콘, 지르코니아, YAG(이트륨-알루미늄-가닛), 사파이어, 쿼츠 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속은 스텐레스강(SUS), 합금공구강, 탄소공구강, 크롬강, 알루미늄, 크롬몰리브덴강, 니켈크롬몰리브덴강 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 기재(10)는, 알루미나(산화알루미늄), 질화알루미늄, 질화실리콘, 탄화실리콘, 쿼츠 등과 같은 세라믹을 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 하부층(20)은 산화이트륨(이트리아, $Y_2O_3$)을 포함한다. 산화이트륨은 플라즈마에 대한 부식 저항성이 높다. 이에 따라, 상기 기재(10)가 플라즈마에 의해 손상되는 것을 방지할 수 있다. 예를 들어, 상기 하부층(20)의 두께는 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다. 상기 하부층(20)의 두께가 과도하게 얇은 경우, 내식성능의 수명이 짧아질 수 있으며, 과도하게 큰 경우, 제조 시간과 비용이 과도하게 증가할 수 있다.

[0020] 상기 하부층(20)은 증착에 의해 형성됨에 따라, 결정성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 하부층(20)의 산화이트륨의 평균 결정입경은 10 ㎚ 내지 1,000 ㎚일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 상부층(40)은 산불화이트륨($YO_xF_y$) 또는 불소풍부화(fluorine-rich) 산화이트륨을 포함한다. 일 실시예에 따르면, 상기 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하는 상부층(40)은 내플라즈마성 적층 구조의 최외각층을 구성함으로써, 플라즈마 처리 공정에서 플라즈마에 노출될 수 있다.

[0022] 플라즈마 처리 장치에서 생성되는 플라즈마는 불소 플라즈마, 염소 플라즈마 등과 같은 할로겐계 플라즈마를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 하부층(20)의 산화이트륨이 불소 플라즈마에 노출될 경우, 표면에 불소를 함유하는 오염 입자가 형성될 수 있다. 상기 오염 입자는 플라즈마 처리 공정 중에 탈리될 수 있으며, 웨이퍼를 오염시켜 공정 수율을 감소시킬 수 있다. 또한, 플라즈마 내의 불소 라디컬이 산화이트륨과 반응하여 확산됨으로써 플라즈마의 조성이 영역에 따라 변화할 수 있으며, 이에 따라 플라즈마 처리 공정의 균일성이 저하될 수 있다.

[0023] 상기 상부층(40)은 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하여, 표면에서의 오염 입자 생성을 억제할 수 있으며, 플라즈마의 균일성을 개선할 수 있다. 예를 들어, 상기 상부층(40)의 두께는 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 상부층(40)의 두께는 1 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있다.

[0024] 상기 상부층(40)의 조성은 공정 조건 등에 따라 달라질 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 상부층(40)은, 산소와 불소의 원자비가 1:1에 가까운 YOF의 조성을 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 상부층(40)은 $Y_5O_4Y_7$의 조성을 갖거나, YOF와 $Y_5O_4F_7$가 혼합된 조성을 갖거나, 불화이트륨($YF_3$) 또는 산화이트륨($Y_2O_3$)을 더 포함할 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 버퍼층(30)은, 이트륨, 산소 및 불소를 포함할 수 있으며, 상기 상부층(40)과 다른 조성을 갖는다. 본 출원에서 "다른 조성을 갖는다"는 것은, 전체적 또는 부분적으로 다른 물질을 포함하거나,

물질의 함량이 다르거나, 조합의 비율이 다른 것을 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼층(30) 내에서 불소에 대한 산소의 비율(원자비)는 상기 상부층(40) 내에서 불소에 대한 산소의 비율 보다 크다. 예를 들어, 상기 버퍼층(30)은 $YO_xF_y$로 나타내지는 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하며, x 및 y는 0보다 크고, x는 y 보다 크다. 예를 들어, x/y는 1 보다 크고 10 보다 작을 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 버퍼층(30)은 산화이트륨과, YOF, $Y_5O_4F_7$ 및 $YF_3$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시예에 따르면, 상기 버퍼층(30)은 상기 하부층(20)의 열팽창계수와 상기 상부층(40)의 열팽창계수의 사이의 값에 대응하는 열팽창계수를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼층(30)의 열팽창 계수(단위 ppm/℃)는 8 내지 20일 수 있다. 바람직하게, 상기 버퍼층(30)의 열팽창 계수는 10 내지 15일 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 버퍼층(30)의 열팽창 계수는 11 내지 14일 수 있다.

[0027] 상기 하부층(20)의 산화이트륨과 상기 상부층(40)의 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨은 서로 다른 열팽창계수를 갖는다. 이에 따라, 상기 하부층(20) 위에 상기 상부층(40)이 직접 증착될 경우, 열팽창계수의 차이에 의해 상기 상부층(40)의 표면 조도 및 크랙이 증가할 수 있다. 이는 상기 상부층(40) 표면에서 오염 입자 생성을 증가시키고 적층 구조의 수명을 저하시킬 수 있다.

[0028] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 버퍼층(30)과 상기 상부층(40)의 열팽창계수 차이는, 상기 하부층(20)과 상기 상부층(40)의 열팽창계수 차이보다 작다. 따라서, 상기 상부층(40)이 상기 버퍼층(30) 위에 증착될 경우, 상기 상부층(40)의 표면 조도가 감소하고 크랙 생성이 억제될 수 있다.

[0029] 예를 들어, 상기 버퍼층(30) 위에 증착된 상기 상부층(40)은 rms (root mean square) 표면 조도가 10 nm 이하일 수 있으며, 바람직하게 5 nm 이하일 수 있다.

[0030] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)의 두께는 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다. 일 실시예에서, 상기 버퍼층(30)의 두께는 1 ㎛ 내지 50 ㎛일 수 있다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 상기 하부층(20)의 두께는 상기 버퍼층(30)의 두께 및 상기 상부층(40)의 두께보다 클 수 있다.

[0032] 실시예들에 따르면, 버퍼층(30)은 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 1 및 도 2를 참조하면, 버퍼층(30)은 순서대로 적층된 제1 서브 버퍼층(32), 제2 서브 버퍼층(34) 및 제3 서브 버퍼층(36)을 포함할 수 있다.

[0033] 상기 제1 서브 버퍼층(32)은 상기 하부층(20)에 인접하며, 최상단의 제3 서브 버퍼층(36)은 상기 상부층(40)에 인접한다. 예를 들어, 상기 제1 서브 버퍼층(32)은 상기 하부층(20)과 접촉하며, 상기 제3 서브 버퍼층(36)은 상기 상부층(40)과 접촉할 수 있다.

[0034] 상기 제1 내지 제3 서브 버퍼층들(32, 34, 36)은 이트륨, 산소 및 불소를 포함하며, 서로 다른 조성을 갖는다. 상기 제1 내지 제3 서브 버퍼층들(32, 34, 36) 내에서 산소에 대한 불소의 원자비는 상기 상부층(40)에 가까울수록 증가할 수 있다.

[0035] 예를 들어, 상기 제1 서브 버퍼층(32), 상기 제2 서브 버퍼층(34) 및 상기 제3 서브 버퍼층(36)은 각각 $YO_{x1}F_{y1}$, $YO_{x2}F_{y2}$, $YO_{x3}F_{y3}$로 나타내지는 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하고, x1, x2, x3, y1, y2 및 y3은 0보다 크고, $y1/x1 < y2/x2 < y3/x3$을 만족할 수 있다. 또는, 상기 제1 서브 버퍼층(32), 상기 제2 서브 버퍼층(34) 및 상기 제3 서브 버퍼층(36)은 각각 산화이트륨과, YOF, $Y_5O_4F_7$ 및 $YF_3$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있으며, 상기 제2 서브 버퍼층(34)의 산소에 대한 불소의 원자비는, 상기 제1 서브 버퍼층(32)의 산소에 대한 불소의 원자비 보다 크고, 상기 제3 서브 버퍼층(36)의 산소에 대한 불소의 원자비는, 상기 제2 서브 버퍼층(34)의 산소에 대한 불소의 원자비 보다 클 수 있다.

[0036] 도 2 내지 도 4의 실시예에서, 상기 버퍼층(30)은 3층 구조를 갖는 것으로 설명되나, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 두 개의 버스 버퍼층을 갖거나 네 개 이상의 층, 예를 들어 10개 이상의 서브 버퍼층을 가질 수도 있다.

[0037] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)에서 산소에 대한 불소의 원자비는 0.1 내지 10의 범위에서 최하부층부터 최상부층까지 점진적으로 증가할 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 버퍼층(30)에서 산소에 대한 불소의 원자비는 0.1 내지 0.9의 범위에서 최하부층부터 최상부층까지 점진적으로 증가할 수 있다.

[0038] 도 3을 참조하면, 버퍼층(30)은 순서대로 적층된 제1 서브 버퍼층(31), 제2 서브 버퍼층(33) 및 제3 서브 버퍼

층(35)을 포함할 수 있다. 상기 제1 내지 제3 서브 버퍼층들(31, 33, 35)은 각각 복수의 서브층들을 포함할 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기 제1 서브 버퍼층(31)은 제1 서브층(31a) 및 상기 제1 서브층(31a) 위에 배치되는 제2 서브층(31b)을 포함할 수 있고, 상기 제2 서브 버퍼층(33)은 제1 서브층(33a) 및 상기 제1 서브층(33a) 위에 배치되는 제2 서브층(33b)을 포함할 수 있고, 상기 제3 서브 버퍼층(35)은 제1 서브층(35a) 및 상기 제1 서브층(35a) 위에 배치되는 제2 서브층(35b)을 포함할 수 있다. 제1 서브층은 하부층 또는 하부 서브층으로 지칭될 수 있으며, 제2 서브층은 상부층 또는 상부 서브층으로 지칭될 수 있다.

[0040] 일 실시예에 따르면, 각 서브 버퍼층 내에서 서브층들은 서로 다른 조성을 갖는다.

[0041] 예를 들어, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)은 산화이트륨, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트륨 알루미늄 가넷(YAG) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 불화이트륨을 포함할 수 있다. 이트리아 안정화 지르코니아 및 이트륨 알루미늄 가넷은 산화이트륨과 증발 온도 및 결정 구조가 유사하여 버퍼층으로 적합할 수 있다.

[0042] 예를 들어, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)은 산화이트륨, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트륨 알루미늄 가넷(YAG) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함할 수 있다.

[0043] 예를 들어, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a) 및 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하고, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a) 내의 불소에 대한 산소의 원자비는 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b) 내의 불소에 대한 산소의 원자비보다 클 수 있다.

[0044] 일 실시예에 따르면, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)은 서로 동일한 조성을 가질 수 있으며, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 서로 동일한 조성을 가질 수 있다. 또한, 각 서브 버퍼층 내에서 제1 서브층과 제2 서브층의 두께비가 동일할 수 있다. 따라서, 각 서브 버퍼층들의 열팽창계수는 동일할 수 있다.

[0045] 다른 실시예에 따르면, 각 서브 버퍼층들의 열팽창계수가 다를 수 있다. 예를 들어, 각 서브 버퍼층들은 상부층(40)에 가까워질수록 큰 열팽창 계수를 가질 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)은 서로 다른 조성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)은 하부층(20)에 가까울수록 불소에 대한 산소의 원자비가 증가할 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 서로 다른 조성을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 상부층(40)에 가까울수록 산소에 대한 불소의 원자비가 증가할 수 있다.

[0048] 도 4를 참조하면, 버퍼층(30)은 각각 복수의 서브층들을 갖는 복수의 서브 버퍼층들(31, 33, 35)을 포함할 수 있다.

[0049] 예를 들어, 상기 제1 서브 버퍼층(31)은 제1 서브층(31a) 및 상기 제1 서브층(31a) 위에 배치되는 제2 서브층(31b)을 포함할 수 있고, 상기 제2 서브 버퍼층(33)은 제1 서브층(33a) 및 상기 제1 서브층(33a) 위에 배치되는 제2 서브층(33b)을 포함할 수 있고, 상기 제3 서브 버퍼층(35)은 제1 서브층(35a) 및 상기 제1 서브층(35a) 위에 배치되는 제2 서브층(35b)을 포함할 수 있다.

[0050] 일 실시예에 따르면, 각 서브 버퍼층 내에서 서브층들은 서로 다른 조성을 갖는다. 상기 서브층들의 조성은 도 3을 참조하여 설명한 것과 동일할 수 있다.

[0051] 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)은 서로 다른 두께를 가지거나, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)은 서로 다른 두께를 가질 수 있다. 따라서, 각 서브 버퍼층 내에서 제1 서브층과 제2 서브층의 두께비가 달라질 수 있다. 이에 따라, 상기 제1 서브층들(31a, 33a, 35a)이 동일한 조성을 가지거나, 상기 제2 서브층들(31b, 33b, 35b)이 동일한 조성을 가지더라도, 서브 버퍼층들의 전체적 열팽창계수를 점진적으로 변화시킬 수 있다.

[0052] 예를 들어, 상기 제1 서브 버퍼층(31)의 제1 서브층(31a)은 상기 제2 서브 버퍼층(33)의 제1 서브층(33a) 보다 큰 두께를 가질 수 있다. 상기 제2 서브 버퍼층(33)의 제1 서브층(33a)은 상기 제3 서브 버퍼층(35)의 제1 서브층(35a) 보다 큰 두께를 가질 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 제1 서브 버퍼층(31)의 제2 서브층(31b)은 상기 제2 서브 버퍼층(33)의 제1 서브층(33a) 보다 큰 두께를 가질 수 있다. 상기 제2 서브 버퍼층(33)의 제1 서브층(33a)은 상기 제3 서브 버퍼층(35)의 제1 서브

층(35a) 보다 큰 두께를 가질 수 있다.

[0054] 예를 들어, 최하단층에 대응되는 상기 제1 서브 버퍼층(31)에서, 제1 서브층(31a)의 두께는 제2 서브층(31b)의 두께보다 클 수 있고, 최상부층에 대응되는 상기 제3 서브층(35)에서 제1 서브층(35a)의 두께는 제2 서브층(35b)의 두께보다 작을 수 있다.

[0055] 일 실시예에서, 상기 서브 버퍼층들(31, 33, 35)은 실질적으로 동일한 두께를 가질 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 상기 서브 버퍼층들(31, 33, 35)은 서로 다른 두께를 가질 수도 있다.

[0056] 일 실시예에서, 상기 버퍼층(30)의 두께는 0.1 ㎛ 내지 100 ㎛일 수 있다.

[0057] 서로 다른 조성의 서브층들을 포함하는 실시예들에서, 각 서브 버퍼층의 두께는 1nm 내지 100nm 일 수 있으며, 바람직하게, 1nm 내지 10nm일 수 있다. 상기 서브 버퍼층의 두께가 과도하게 클 경우, 인접하는 서브층들의 열팽창계수 차이 또는 인접하는 서브 버퍼층들의 열팽창계수 차이가 실질적으로 증가하여 상기 버퍼층(30) 또는 상기 상부층(40)의 막 품질이 저하될 수 있다.

[0058] 일 실시예에서, 서브 버퍼층의 적정 두께(얇은 두께)를 유지하면서 적정 두께의 버퍼층을 형성하기 위하여, 동일 구성의 서브 버퍼층이 반복하여 적층될 수도 있다. 예를 들어, 도 5를 참조하면, 버퍼층(30)은, 제1 서브층(31a)과 제2 서브층(31b)을 포함하는 제1 서브 버퍼층(31), 제1 서브층(33a)과 제2 서브층(33b)을 포함하는 제2 서브 버퍼층(33) 및 제1 서브층(35a)과 제2 서브층(35b)을 포함하는 제3 서브 버퍼층(35)이 각각 복수개 적층된 구성을 가질 수 있다.

[0059] 또한, 도 2 내지 도 5에 도시된 실시예들에서, 각 서브 버퍼층은 셋 이상의 서브층들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 각 서브 버퍼층은, 하부 서브층, 중간 서브층 및 상부 서브층을 포함할 수 있다. 상기 중간 서브층은 상기 하부 서브층과 상기 상부 서브층 사이의 조성(불소/산소 비율)을 가질 수 있다. 상기 하부 서브층과 상기 상부 서브층이 다른 두께를 갖는 경우, 상기 중간 서브층은 상기 상기 하부 서부층과 상기 상부 서브층 사이의 두께를 가질 수 있다.

[0060] 실시예들에 따른 내플라즈마성 부재는 플라즈마 증착 장치, 플라즈마 식각 장치 등과 같은 플라즈마 처리 장치의 부품일 수 있다. 예를 들어, 상기 내플라즈마성 부재는 유전체 윈도우, 샤워헤드, 정전척, 히터, 챔버 라이너, 포커스 링, 월 라이너 등에 적용될 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 플라즈마에 노출 가능한 다양한 부품에 적용될 수 있다.

[0061] 본 발명의 실시예들에 따르면, 내플라즈마 성능을 갖는 적층 구조는 증착을 통해 형성된다. 따라서, 소결을 위한 열처리 공정 없이, 종래의 용사 코팅에 의해 형성되는 내플라즈마성 코팅층보다 치밀한 구조를 가질 수 있다.

[0062] 또한, 상기 적층 구조의 상부층은 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함함으로써, 오염 입자의 생성을 억제하고, 챔버 내에서 플라즈마 조성의 편차를 감소시킬 수 있다.

[0063] 또한, 상기 적층 구조는 상부층과 하부층 사이에 배치되는 버퍼층을 포함함으로써, 상부층의 품질을 향상시킬 수 있다. 이에 따라, 상부층의 표면 조도가 감소할 수 있고, 크랙 발생이 억제될 수 있다.

[0064] 적층 구조를 갖는 내플라즈마성 부재의 제조 방법

[0065] 도 6은 본 발명의 실시예들에 따른 내플라즈마성 부재를 제조하기 위한 증착 장치를 도시한 모식도이다.

[0066] 도 6을 참조하면, 증착 장치(100)는, 공정 챔버(110), 소스 기화부(120) 및 고정부(130)를 포함한다.

[0067] 상기 공정 챔버(110)는, 외부공간으로부터 밀폐된 처리공간을 제공한다. 상기 공정 챔버(110)는, 필요에 따라, 처리공간을 개폐할 수 있는 도어, 상기 처리공간을 진공 상태로 유지하고 반응 부산물을 외부로 배기하기 위한 진공 펌프 등을 포함할 수 있다.

[0068] 상기 공정 챔버(110) 내에는 기판(140, 또는 기재)을 고정하기 위한 고정부(130)가 배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 고정부(130) 및 상기 기판(140)은 상기 처리 공간의 상부 영역에 배치될 수 있으며, 상기 고정부(130)는 상기 기판(140)을 클램핑하거나, 정전력 또는 흡입력에 의해 고정할 수 있다. 필요에 따라, 상기 고정부(130)는 상기 기판(140)에 바이어스 전압을 인가하기 위한 구성을 가질 수도 있다.

[0069] 일 실시예에 따르면, 상기 고정부(130)는 회전 가능할 수 있다. 상기 기판(140)이 코팅되는 동안 상기 고정부(130)가 회전함으로써, 코팅층의 균일도가 증가될 수 있다. 또한, 필요에 따라, 상기 증착 각도나 증착 영역을

변경하기 위하여 상기 고정부(130)는 틸팅을 허용하는 구성을 가질 수도 있다.

[0070] 일 실시예에 따르면, 상기 소스 기화부(120)는, 증발 소스를 수용하는 증발 소스 수용부(122) 및 전자빔을 생성하는 전자총(124)을 포함할 수 있다.

[0071] 상기 전자총(124)은 전원 공급 장치와 연결되어, 인가되는 전원에 따라 전자빔을 생성한다. 상기 전자 빔은 증발 소스에 입사되어 증발 소스를 기화한다. 이에 따라, 기상의 증착 입자(150)가 생성될 수 있으며, 상기 기상의 증착 입자(150)는 상기 기판(140) 상에 증착되어 코팅층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 전자총(124)은 열전자들을 방사하기 위한 필라멘트를 포함할 수 있다.

[0072] 상기 증발 소스 수용부(122)는, 예를 들어, 상측이 오픈된 도가니일 수 있다. 필요에 따라, 상기 증발 소스 수용부(122)는 상측의 개구를 개폐할 수 있는 셔터를 더 포함할 수 있다. 상기 증발 소스 수용부(122)는 복수의 유닛을 포함할 수 있다. 예를 들어, 증착하고자 하는 코팅층이 복수의 증발 소스를 필요로 하는 경우, 복수의 증발 소스들을 각각 수용하는 복수의 도가니가 이용될 수 있다. 또한, 코팅층 내에서 원소들의 조성을 조절하기 위하여 복수의 도가니가 이용될 수도 있다.

[0073] 또한, 상기 소스 기화부(120)는 자성 부재(126)을 더 포함할 수 있다. 상기 자성 부재(126)는 상기 전자총(124)에서 생성된 전자빔이 상기 증발 소스 수용부(122) 내의 증발 소스로 입사될 수 있도록, 상기 전자빔을 편향시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 자성 부재(126)은 영구 자석일 수 있다.

[0074] 일 실시예에 따르면, 상기 증착 장치(100)는 상기 공정 챔버(110) 내에 공정 가스를 제공하기 위한 가스 제공부(160)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 공정 가스는 산소 가스일 수 있다. 예를 들어, 상기 산소 가스의 농도에 따라, 상기 기판(140)에 증착되는 코팅층에서 산소의 비율이 조절될 수 있다. 그러나, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 상기 공정 가스는 아르곤, 헬륨 등과 같은 불활성 가스를 포함할 수도 있다.

[0075] 일 실시예에 따르면, 상기 증착 장치(100)는 상기 기판(140)에 증착되는 코팅층의 두께를 측정하기 위한 센서(미도시)를 더 포함할 수 있다. 상기 센서를 통해 상기 코팅층의 두께, 증착 속도 등에 대한 정보를 얻을 수 있으며, 이를 통해 공정 조건 등을 조절할 수 있다.

[0076] 일 실시예에 따르면, 상기 증착 장치(100)는 상기 기판(140)을 가열하기 위한 가열부를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 수분과 같은 불순물을 제거하기 위하여, 증착 공정 전에 상기 기판(140)은 가열될 수 있다.

[0077] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 내플라즈마성 부재의 제조 방법의 순서도이다.

[0078] 도 1 및 도 7을 참조하면, 기재(10) 상에 하부층(20)을 증착한다(S10).

[0079] 예를 들어, 상기 하부층(20)이 산화이트륨을 포함하는 경우, 산화이트륨이 증발 소스로 사용될 수 있다. 상기 증발 소스의 산화이트륨은 분말 또는 소결체일 수 있다. 산화이트륨 소결체를 증발 소스로 사용할 경우, 상기 하부층(20)의 결정 배향성을 증가시킬 수 있다.

[0080] 다음으로, 상기 하부층(20) 상에 버퍼층(30)을 증착한다(S20).

[0081] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)은, 이트륨, 산소 및 불소를 포함한다. 예를 들어, 상기 버퍼층(30)은, $YO_xF_y$로 나타내지는 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하며, x 및 y는 0보다 크고, x는 y 보다 크다.

[0082] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)은 산화이트륨, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트륨 알루미늄 가넷(YAG) 중 적어도 하나와 산불화이트륨, 불소풍부화 산화이트륨 및 불화이트륨 중 적어도 하나를 포함하는 혼합물을 포함할 수 있다.

[0083] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)은, 수직 방향을 따라 점진적으로 조성이 변하도록, 복수의 서브 버퍼층들을 포함할 수 있다. 상기 서브 버퍼층들은 서로 다른 불소/산소 원자비를 가질 수 있다.

[0084] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)은 서로 다른 조성을 갖는 하부 서브층과 상부 서브층을 포함하는 복수의 서브 버퍼층들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 하부 서브층은 산화이트륨, 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ) 및 이트륨 알루미늄 가넷(YAG) 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 상부 서브층은 산불화이트륨, 불소풍부화 산화이트륨 및 불화이트륨에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0085] 예를 들어, 상기 버퍼층(30)을 형성하기 위한 증발 소스는 산화이트륨, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 이트리아 안정화 지르코니아, 이트륨 알루미늄 가넷, 산불화이트륨, 불소풍부화 산화이트륨 및 불화이트륨 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0086] 일 실시예에서, 조성이 다른 서브 버퍼층들을 형성하기 위하여, 각 증발 소스를 수용하는 도가니의 수가 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼층(30)을 형성하기 위하여 산화 이트륨 및 불화 이트륨이 증발 소스로 사용될 수 있으며, 산소 함량을 증가시키기 위하여 산화이트륨을 수용하는 도가니의 수를 증가시킬 수 있고, 불소 함량을 증가시키기 위하여 불화이트륨을 수용하는 도가니의 수를 증가시킬 수 있다.

[0087] 일 실시예에서, 조성이 다른 서브 버퍼층들을 형성하기 위하여, 도가니는 복수의 증발 소스의 혼합물을 수용하며, 상기 혼합물 내에서 증발 소스들의 비율이 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 버퍼층(30)을 형성하기 위하여 산화 이트륨 및 불화 이트륨이 증발 소스로 사용될 수 있으며, 산소 함량을 증가시키기 위하여 산화이트륨의 비율을 증가시킬 수 있고, 불소 함량을 증가시키기 위하여 불화이트륨의 비율을 증가시킬 수 있다.

[0088] 또한, 산소 함량을 증가시키기 위하여 산소 가스 유량을 증가시키는 방법이 이용될 수도 있다.

[0089] 다음으로, 상기 버퍼층(30) 상에 상부층(40)을 증착한다(S30).

[0090] 예를 들어, 상기 상부층(40)이 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하는 경우, 산불화이트륨, 불소풍부화 산화이트륨 또는 산화이트륨과 불화이트륨의 조합이 증발 소스로 사용될 수 있다.

[0091] 일 실시예에 따르면, 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40)은 물리적 증착에 의해 형성될 수 있으며, 예를 들어, 도 6에 도시된 증착 장치를 이용하여 형성될 수 있다.

[0092] 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40)을 형성하기 위한 증발 소스들은 고체상을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 고체상은, 펠렛, 플레이크, 잉곳 등의 형태를 가질 수 있다. 상기 하부층(20), 상기 버퍼층(30) 및 상기 상부층(40)을 형성하기 위한 증발 소스들은 각각 제1 증발 소스, 제2 증발 소스 및 제3 증발 소스로 지칭될 수 있다.

[0093] 예를 들어, 상기 증착 공정에서, 상기 기재(10)의 온도는 100 ℃ 내지 700 ℃일 수 있다. 상기 전자총에 인가되는 전력은 1 kW 내지 10 kW일 수 있다. 상기 증발 소스가 증발되는 동안 상기 공정 챔버의 진공도는 0.01 mTorr 내지 1 mTorr일 수 있다. 상기 층들의 적층 속도는 10 nm/min 내지 200 nm/min일 수 있다. 상기 고정부의 회전 속도는 1 rpm 내지 100 rpm일 수 있다. 또한, 상기 증착 공정에서, 산소 가스가 제공될 수 있으며, 유량은 1 sccm 내지 1,000 sccm일 수 있다. 그러나, 상기의 조건은 예시적인 것으로서, 본 발명의 실시예들은 이에 한정되지 않으며, 필요에 따라 다양한 범위와 다양한 조합이 이용될 수 있다.

[0094] 이하에서는 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 효과를 살펴보기로 한다.

[0095] 실시예 1

[0096] 평균 표면조도가 10 ㎚ 이하이도록 경면 폴리싱된 50 ㎜ 직경의 실리콘 기판을 도 4에 도시된 것과 실질적으로 동일한 구성을 갖는 전자빔 증착 장치의 고정부에 장착하였다(증발 소스와의 거리 480 ㎜).

[0097] 다음의 공정 조건에서, 전자빔을 증발 소스에 입사시켜, 증발 소스가 용융되고 기화가 시작되면, 증발 소스 상부의 셔터를 개방하여, 상기 기판 상에 5 ㎛ 두께의 하부층, 1 ㎛ 두께의 버퍼층 및 1 ㎛의 상부층을 차례대로 형성하였다.

[0098] * 기판 온도: 600 ℃

[0099] * 기판 회전 속도: 20 rpm

[0100] * 산소 유량: 5 sccm

[0101] * 챔버 진공도: 0.1 mTorr

[0102] * 증착 속도: 2 nm/sec

[0103] * 하부층 증발 소스: $Y_2O_3$

[0104] * 버퍼층 증발 소스: $Y_2O_3/YF_3$ (몰비 2:1)

[0105] * 상부층 증발 소스: $Y_2O_3/YF_3$ (몰비 1:1)

[0106] 비교예 1

[0107] 버퍼층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 기판 상에 상부층과 하부층의 적층 구조

를 형성하였다.

[0108] 도 8은 실시예 1에서 얻어진 적층 구조의 단면을 보여주는 주사전자현미경(SEM) 사진 및 깊이에 따른 에너지분산분광분석(EDS) 그래프이다.

[0109] 도 8을 참조하면, 산불화이트륨(Y, F, O)을 포함하는 상부층, 이트륨, 산소 및 불소를 포함하는 버퍼층 및 산화이트륨(Y, O)을 포함하는 하부층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0110] 도 9a는 실시예 1에서 얻어진 적층 구조의 상면을 보여주는 SEM 사진이다. 도 9b는 비교예 1에서 얻어진 적층 구조의 상면을 보여주는 SEM 사진이다.

[0111] 도 9a 및 9b를 참조하면, 산불화이트륨 또는 불소풍부화 산화이트륨을 포함하는 상부층을 버퍼층 위에 형성함으로써 크랙이 억제된 것을 확인할 수 있다.

[0112] 이상에서는 본 발명의 실시예들을 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

## 산업상 이용가능성

[0113] 본 발명의 실시예들은 플라즈마를 생성하는 장치 또는 플라즈마에 노출될 수 있는 부품의 제조 및 코팅에 이용될 수 있다.

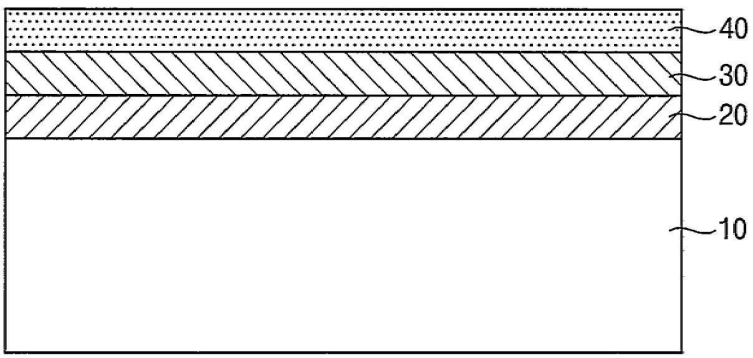
## 부호의 설명

[0114]

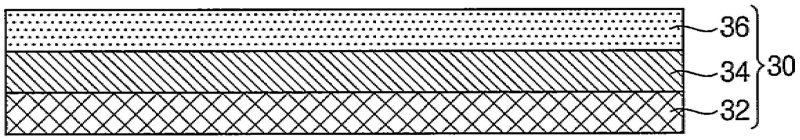
| | |
|---|---|
| 10: 기재 | 20: 하부층 |
| 30: 버퍼층 | 40: 상부층 |
| 100: 증착 장치 | 110: 공정 챔버 |
| 120: 소스 기화부 | 130: 고정부 |
| 140: 기판 | 150: 증착 입자 |
| 160: 가스 제공부 | |

## 도면

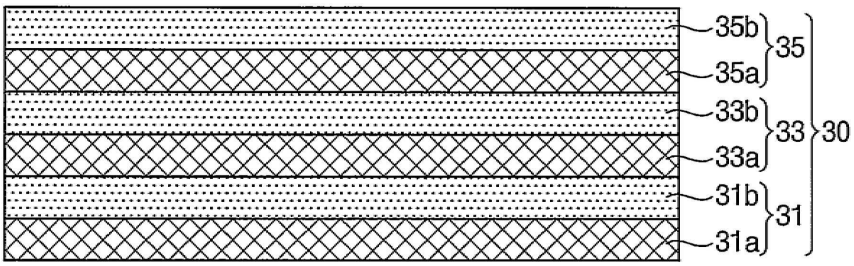
### 도면1



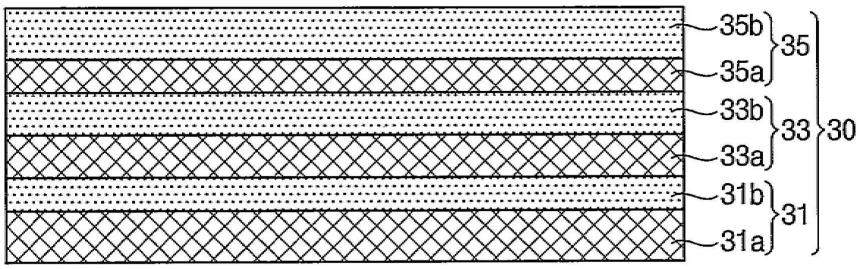
도면2



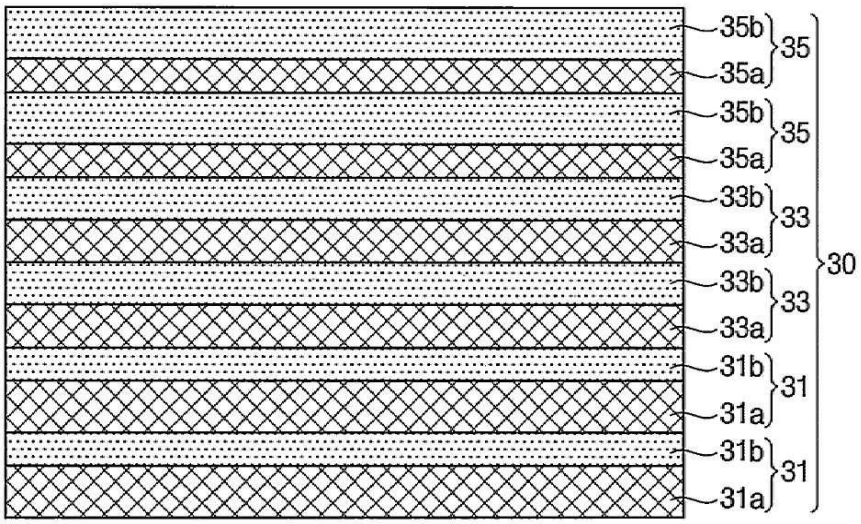

도면3



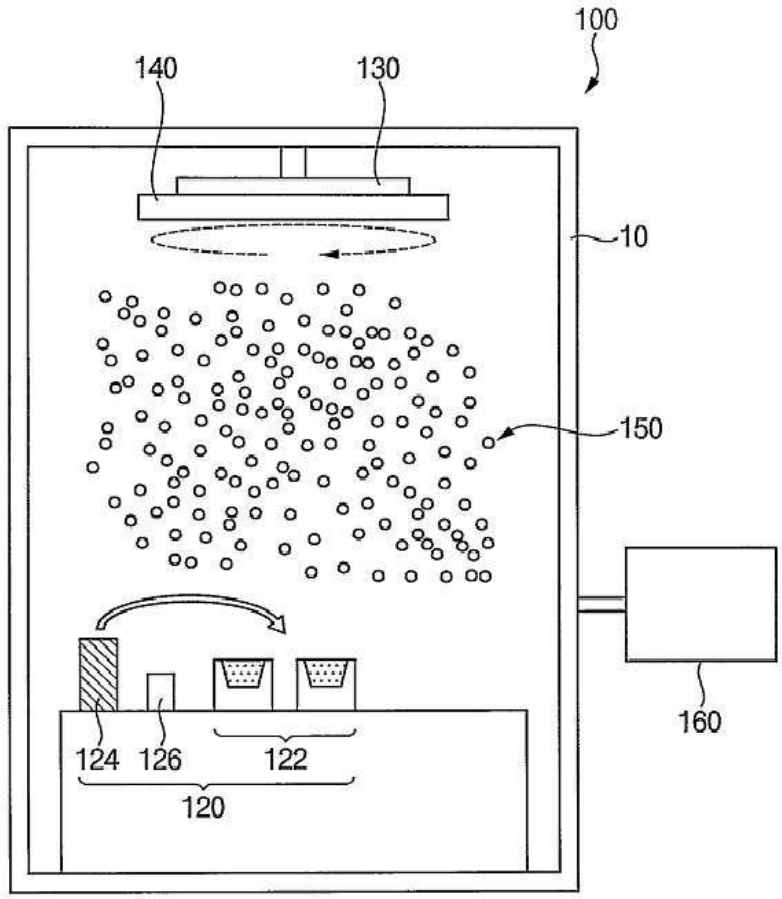

도면4



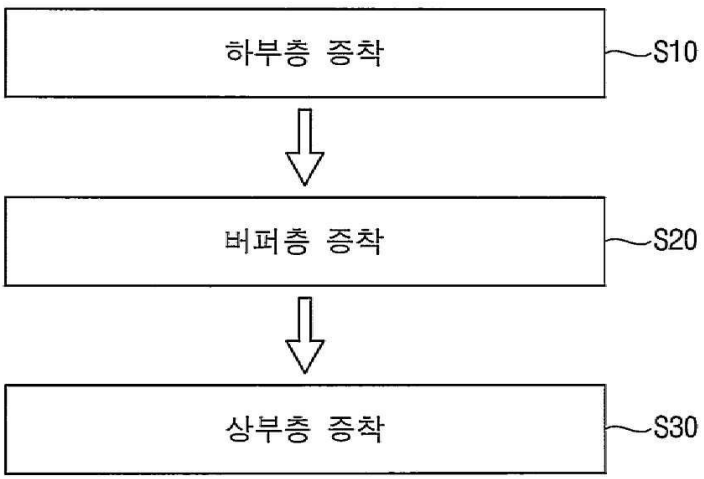

도면5



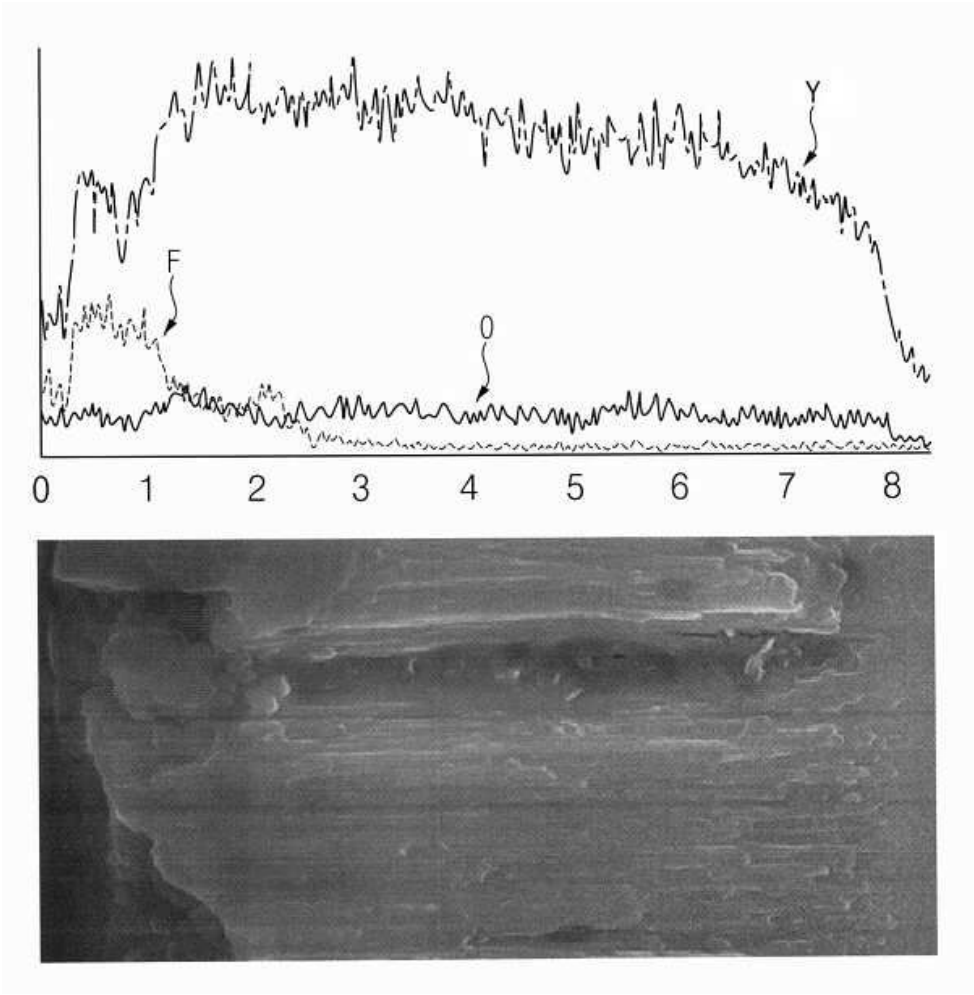
도면6


100
140
130
10
150
160
124
126
122
120

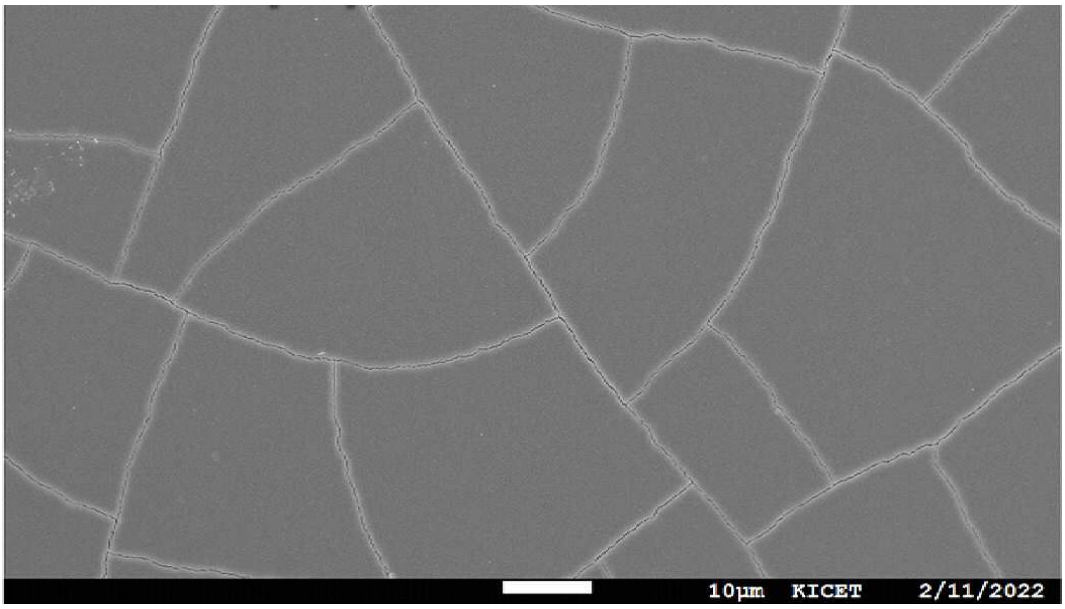
도면7


하부층 증착
S10
버퍼층 증착
S20
상부층 증착
S30

도면8




도면9a



도면9b

